

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-147639

(43)Date of publication of application : 17.11.1980

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 54-056535

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 08.05.1979

(72)Inventor : KIUCHI MASASHI
TAKASU YOSHIO
FUKUMOTO HIROSHI
HINO TAKU
UCHIYAMA MASAKI
MIHASHI YASUO

(54) TONER FOR DEVELOPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain toner having high fixability and offset resistance, giving a clear fog-free image, and fit for heat roller fixing by adding two kinds of vinyl type copolymers having different specified gel contents.

CONSTITUTION: Styrene and vinyl type monomers such as styrene, acrylic acid, vinyl chloride and ethylene, a crosslinking agent such as divinylbenzene or ethylene glycol diacrylate, a mol. wt. regulator such as lauryl mercaptan or halogenated hydrocarbons, etc. are polymerized under predetermined conditions to form a crosslinked vinyl type copolymer (a) having a gel content of 50W99% and a vinyl type copolymer (b) having a gel content of 10% or less. The copolymers (a) and (b) are blended in a ratio of about 10:90W90:10 to form toner for development.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-36582

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和60年(1985)8月21日

G 03 G 9/08

7265-2H

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 現像用トナー

⑯ 特 願 昭54-56535

⑰ 公 開 昭55-147639

⑱ 出 願 昭54(1979)5月8日

⑲ 昭55(1980)11月17日

⑳ 発 明 者	木 内	正 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉑ 発 明 者	高 須	義 雄	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉒ 発 明 者	福 本	博	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉓ 発 明 者	日 野	卓	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉔ 発 明 者	内 山	正 喜	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉕ 発 明 者	三 橋	康 夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉖ 出 願 人	キャノン株式会社		東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉗ 代 理 人	弁理士 丸 島 儀一			
審 査 官	結 田 純 次			
㉘ 参 考 文 献	特開 昭53-96839 (JP, A)		特開 昭51-94234 (JP, A)	

1

① 特許請求の範囲

1 ゲルコンテントが50~99%の架橋されたビニル系共重合体とゲルコンテントが10%以下の架橋されたビニル系共重合体を10:90~90:10の混合比で含有することを特徴とする熱ローラー定着用の現像用トナー。

発明の詳細な説明

本発明は静電潜像或いは磁気潜像などを現像後に熱ローラー定着を行うのに適したトナーに関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2297691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報など多数の方法が知られているが、一般には光導電物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るのである。

また、磁気潜像を形成し磁性トナーで現像する磁気記録法も種々知られている。

これらの方法に於てトナー像を紙などに定着する工程に関しては種々の方法や装置が開発されて

2

いる。現在最も一般的な方法は熱と圧力を同時に適用するいわゆる熱ローラー定着方式であり、これはトナー像を担持して受像シートを加熱されたローラーと接触させてトナー像を受像シートに定着させる方法である。しかしながら、このような定着方式を利用すると従来のトナーではいわゆるオフセット等のトラブルを生じた。オフセットは受像シートに担持されたトナー像の一部がローラー表面に転移するという好ましくない現象である。

特公昭51-23354号公報に記載されているように、このようなオフセット現象は低分子量樹脂を用いた場合に生じやすい。それゆえに同公報にも記載されているように架橋された樹脂を用いることによりオフセット現象を防止できないかと考えられるが、本発明者らは検討したところ単に架橋された樹脂を作成しても必ずしも良好でないことがわかった。特に、磁性トナーの場合には定着温度が上昇し、耐オフセット性が悪くなるので問題が多い。詳述すると、例えばスチレン-アクリル酸ブチル共重合体をジビニルベンゼンを架橋剤として架橋度が異なるように種々作成する。この樹脂を用いてトナーを作成し、定着性と耐オフセッ

3

ト性を調べる。オフセットは明らかに架橋度が高い方が生じにくい、逆に定着温度は高くなつた。架橋された重合体と非架橋の重合体とを比較すれば明らかに前者の方が定着温度範囲は広がっているが、疲労して表面のはく離性の低下した定着ローラーに対しては実用上十分なレベルではなかつた。

トナー像と接触するローラーは通常、離型性のよいシリコンゴムもしくはフッ素系樹脂によつて少なくとも表面層が形成されているが、その表面にオフセット防止のため及びローラ表面の疲労を防止するためにシリコンオイルのような離型性の油を塗布する方式もある。しかしながら油を塗布する方式では、油塗布系を設けることにより定着装置が複雑になること及び油の蒸発により使用者に不快感を与えること等の問題がある。それゆえ、油塗布によつてオフセットを防止せんとする方向は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット性の良好なトナーの開発が望まれているのが現状である。また当然のことではあるが、トナーは定着特性以外にも耐ブロッキング特性、現像特性、転写性、クリーニング性等において秀れていることが必要であるが、従来のトナーは下記のような欠陥を一つ又はそれ以上有していた。すなわち加熱によつて容易に熔融するトナーの多くは貯蔵中もしくは複写機内においてケーキするか凝集しやすい。多くのトナーは環境の湿度変化によつて、その摩擦電気的特性及び流動特性が不良になる。また多くのトナーでは、連続使用による繰り返しの現像によるトナー粒子とキャリアー粒子の衝突及びそれらと感光板表面との接触によるトナー、キャリアー粒子及び感光板の相互劣化によつて、得られる画像の濃度が変化し、或いは背景濃度が増し、複写物の品質を低下させる。さらに多くのトナーでは、潜像を有する感光板表面へのトナーの付着量を増して、複写画像の濃度を増大させようとする、通常背景濃度が増し、いわゆるカブリ現象を生じる。従つて、種々のトナー特性が優れており、且つ熱ローラー定着法に適しているトナーが望まれている。

それゆえ本発明の目的は上述したトナーの欠陥を克服した、秀れた物理的及び化学的特性を有するトナーを提供することにある。

本発明の目的は定着性が良好で特に耐オフセツ

4

ト性の良好な熱ローラー定着用トナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、荷電性が良好でしかも使用中に常に安定した荷電性を示し、鮮明でカブリのない画像の得られる熱ローラー定着用トナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、流動性に優れ、凝集を起さず、耐衝撃性にも優れている熱ローラー定着用トナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、トナーの保持部材或いは感光体表面への付着物の少ない熱ローラー定着用トナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、磁性現像剤とした場合には、良好で均一な磁性を示し、熱ローラー定着可能な磁性トナーを提供するものである。

すなわち本発明はゲルコンテンツが50~99%好ましくは70~95%の架橋されたビニル系重合体と架橋剤を0.01~10wt%含有し、かつゲルコンテンツが10%以下好ましくは5%以下の架橋されたビニル系共重合体とを含有する現像用トナーを提供するものである。

本発明においてゲルコンテンツとは架橋されて溶剤に不溶性となつたポリマー部分の割合であり、ゲルコンテンツとは以下のようにして測定された値を以つて定義する。すなわち、粒状ポリマー0.5~1gを80メッシュの金網製の容器 (w_1g) に入れ正確に秤量する (w_2g)。容器ごと20°Cのトルエン中に浸せきし48hr放置する。しかる後取り出して乾燥し秤量する (w_3g)。ゲルコンテンツ

トは $\frac{w_3 - w_1}{w_2 - w_1} \times 100\%$ として計算される。

前述したように、トナー中のポリマーのゲルコンテンツが大きいと、耐オフセット性は良好となるが定着点が高くなる。一方小さいと定着点は低いが耐オフセット性が不十分になるという不都合な結果を生じる。適当なゲルコンテンツを有するポリマーを用いれば定着点がそれほど高くなく耐オフセット性にも秀れたトナーが得られるのであるが、それでもはく離性の低下した疲労した定着ローラーを用いると、必ずしも耐オフセット性は十分良好ではない。これに反して、本発明のゲルコンテンツが50~99%の架橋されたビニル系重合体と架橋剤を0.01~10wt%含有し、かつゲルコンテンツが10%以下の架橋されたビニル系重合体と

を必須成分として含有するトナーでは上記のはく離性の低下した疲労した定着ローラーを用いても、定着点は低く耐オフセット性も十分秀れている。これはポリマーブレンドによつて定着性に関するそれぞれのポリマーの長所が現われたものであるが、ゲルコンテンツの異なる上記2種類のビニル系重合体はモノマーが全く同一であるかもしくは同一のモノマーを含んでいることが好ましい。

本発明のトナーに使用する一方のビニル系重合体のゲルコンテンツが50~99%である必然性は、50%未満であると、トナーの耐オフセット性が不十分となり、99%を越えると定着温度が著しく上昇するため好ましくないことにある。また、他方の架橋剤を0.01~10wt%含有するビニル系重合体のゲルコンテンツが10%以下であるのは、10%を越えると、トナーの定着温度が上昇してしまうためである。

また、一般に架橋された重合体では顔料の分散性が不良な傾向にあり、架橋された重合体を用いる問題点の一つはその点にある。なぜなら、架橋剤によつて形成される三次元的な網状構造の内部に顔料粒子が入り込みにくいからであると思われる。周知のように、顔料分散が不良であると、トナー粒子の不均質化が生じて現像時にカブリが生じたり、解像力の劣つた画像が得られたりする。このようなトナーでは注意深く分級を行なつて特に不均質な微粒子をカットしなければならない。實際上、このような処理は生産性を考慮するときわめて不都合である。この点、本発明のトナーではゲルコンテンツの低い架橋された重合体を必須成分として含んでいるために顔料の分散性はそれほど不良にはならず、良好な現像がなされる。現像に与えるこの効果は元来分散性のあまり良好でない磁性粉をトナーに含有せしめる場合には特に強く現われる。

またトナーの定着物性に与えるゲル成分および溶剤に可溶なポリマー分子量の影響は甚大であることは言うまでもない。すなわち、一般に溶剤に可溶なポリマーの分子量を増して行くとトナーの耐オフセット性は向上する。しかしながら同時に定着温度が高くなり、省エネルギーを志向する開発方向として好ましいものではない。ここで溶剤に可溶なポリマーの分子量を適当な範囲に抑えて

前述の如く架橋を促せば、きわめて良好な定着性を持つた結着樹脂が得られる。本発明における架橋ポリマーに含まれる溶剤に可溶なポリマーの適当な分子量範囲はおよそ5000~1000000である。

5000以下であると、どんなに架橋度を高くしても、耐オフセット性について、不十分な効果しか得られない。また1000000以上であると、前述したように定着温度が高くなつて好ましくない。

本発明で使用するビニル系重合体としてはビニル系単量体の単重合体もしくは共重合体であり、このような重合体を形成するために本発明において使用するビニル系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-クロルスチレン、ビニルナフタリン、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体、例えばマレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体、例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類、例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類、例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。また架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として用いられる。好ましい使用

量は他のモノマーの総量に対して0.01~10wt%である。

また本発明においては前述のように架橋された重合体の分子量が適当に調整されていることも重要であり、そのために使用する分子量調整剤としては公知のものが使用でき、例えばラウリルメルカプタン、フェニルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどメルカプタン類、四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭素類などがある。好ましい使用量は単量体に対して0~20wt%である。

また本発明におけるゲルコンテンツが50~99%の架橋されたビニル系共重合体と架橋剤を0.01~10wt%含有する反応系から合成されかつゲルコンテンツが10%以下の架橋されたビニル系共重合体との混合比は10:90~90:10が好ましい。

さらに本発明のトナーには他の樹脂が混合されてもよい。例えばポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、例えばスチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体、シリコーン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できるが、使用量

はトナー重量に対して50wt%以下でなければならない。

また本発明に使用する着色物質としては公知のものがすべて使用可能であるが、例えばカーボンブラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、モノアゾ染料の金属錯体（特公昭41-20153号公報、同43-17955号公報、同43-27596号公報、同44-6397号公報、同45-26478号公報記載のもの）、群青、フクロシアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、キナクリドン各種レーキ顔料等の染顔料が使用できる。

また磁性トナーとする場合には磁性粉としては、強磁性の元素及びこれらを含む合金、化合物などであり、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金など従来より磁性材料として知られている物質などを添加すればよく、これらの磁性材料を平均粒径約0.1~5ミクロン好ましくは0.1~1ミクロンの微粉末としてトナー重量の約1~60重量%好ましくは5~40重量%の割合で添加すればよい。

さらに本発明のトナーに適用される現像方法は特に限定されないが、米国特許第2874063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同第2221776号明細書に記載されているカスケード現像法、特開昭54-42141号、特開昭54-42142号に記載されている絶縁性磁性トナーを用いる方法、米国特許第3909258号明細書に記載されている導電性の磁性トナーを用いた方法、特開昭53-31136号に記載されている高抵抗の磁性トナーを用いる方法、などがある。また、磁気潜像を現像するものでもよい。

以下に本発明に使用される架橋されたビニル系共重合体の製造例を示す。

架橋ポリマー製造例

I スチレン70g、アクリル酸ブチル30g、脂肪酸ナトリウム5g、ジビニルベンゼン0.8g、イオン交換樹脂で脱塩された水200gを混合し、重合器に入れる。その後n-ドデシルメルカプタン4g、 $K_2S_2O_8$ 0.2gを加え、50°Cで、15時間乳化重合させ、スチレン-アクリル酸ブチル-ジビニルベンゼン共重合体を得た。

この架橋重合体のゲルコンテンツは94%だった。

II スチレン 60g, アクリル酸ブチル 35g, アクリロニトリル 5g, 脂肪酸ナトリウム 5g, ジビニルベンゼン 0.7g, イオン交換樹脂で脱塩された水 180g を混合し、重合器に入れ、その後 n-ブチルメルカプタン 5g, $K_2S_2O_8$ 0.3g を加え、50°C で 15 時間乳化重合させ、スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-ジビニルベンゼン共重合体を得た。

この架橋重合体のゲルコンテンツは 87% だった。

III ジビニルベンゼンの量を 0.5g にすることを除いては製造例 I とほぼ同様に行ないゲルコンテンツ 77% のポリマーを得た。

IV ジビニルベンゼンの量を 0.2g にすることを除いては製造例 I とほぼ同様に行ないゲルコンテンツ 65% のポリマーを得た。

V スチレン 70g, メタクリル酸ブチル 30g, 脂肪酸ナトリウム 5g, ジビニルベンゼン 0.6g, イオン交換樹脂で脱塩された水 200g を混合し、重合器に入れる。その後 n-ブチルメルカプタン 5g, $K_2S_2O_8$ 0.3g を加え 50°C で 15 時間乳化重合させ、スチレン-メタクリル酸ブチル-ジビニルベンゼン共重合体を得た。

この架橋重合体のゲルコンテンツは 85% だった。

VI スチレン 65g, アクリル酸ブチル 35g, ジビニルベンゼン 0.6g, 不均化ロジン酸ナトリウム 4.5g, アルキルアリルスルホン酸ナトリウム 0.2g, イオン交換樹脂で脱塩された水 200g を混合し、重合器に入れる。その後パラメタンヒドロパーオキサイド 0.1g, 流酸第一鉄 0.05g, ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.15g, EDTA の Na 塩 0.07g, n-ブチルメルカプタン 0.3g, リン酸ナトリウム 0.5g を加え、50°C で 15 時間乳化重合させ、スチレン-アクリル酸ブチル-ジビニルベンゼン共重合体を得た。この架橋重合体のゲルコンテンツは 81% だった。

VII キシレン 50 重量部を三口フラスコに入れ、還流しながら、スチレン 75 重量部、アクリル酸ブチル 20 重量部、マレイン酸ブチル 5 重量部、ジビニルベンゼン 0.6 重量部と過酸化ベンゾイル 0.3 重量部を滴下ロードから 3 時間かけて滴下する。次いで過酸化ベンゾイル 0.3 重量部を含

むキシレン溶液を滴下し、3 時間還流を続ける。しかる後冷却してキシレンを除去し、スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチル-ジビニルベンゼン共重合体を得た。このポリマーのゲルコンテンツは 0% であつた。

VIII ジビニルベンゼンを 1 重量部にするのを除いては製造例 VII とほぼ同様に行なつた。得られたポリマーのゲルコンテンツは 1% であつた。

IX ジビニルベンゼンを 0.3 重量部にするのを除いては製造例 VII とほぼ同様に行なつた。得られたポリマーのゲルコンテンツは 0% であつた。

X ジビニルベンゼンを 2.0 重量部にするのを除いては製造例 VII と同様に行なつた。得られたポリマーのゲルコンテンツは 5% であつた。

XI マレイン酸ブチルを除くのを除いては製造例 VII とほぼ同様に行なつた。得られたスチレン-アクリル酸ブチル-ジビニルベンゼン共重合体のゲルコンテンツは 0% であつた。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

ポリマー I (ゲルコンテンツ 94%) 70 重量部、ポリマー VII (ゲルコンテンツ 0%) 30 重量部、磁性粉 40 重量部、含金染料 (商品名、ザボンファーストブラック B, BASF 製) 2 重量部をボールミルにて粉碎混合し、ロールミルにて熔融混練する。冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎する。次いで超音速ジェット粉碎機にて微粉碎する。得られた粉体を風力分級機で分級し、およそ 5~20 μ の粒子を集めトナーとした。

また、ポリエステル樹脂から成る絶縁層、CdS とアクリル樹脂とから成る感光層及び導電性基板の 3 層よりなる感光ドラムの絶縁層表面に +6kV のコロナ放電により一様に帯電を行ない、次いで原画像照射と同時に 7kV の交流コロナ放電を行なつた後、全面一様に露光し、感光体表面に電氣的潜像を形成する。

この潜像を第 1 図に示すようなスリーブ径 50 mm, スリーブ表面磁束密度 700 ガウス, 穂切りブレードスリーブ表面間距離 0.1 mm のスリーブ回転マグネット固定 (スリーブ周速はドラムのそれと同じで向きは逆) 型現像器を絶縁層表面とスリーブ表面間距離 0.15 mm に設定して、前記トナーを

用いて現像し、次いで転写紙の背面より+7kvの直流コロナを照射しつつ粉像を転写し、市販の乾式電子写真複写機（商品名、NP-5000、キャノン製）のオイル塗布系を有しない定着器を用いて定着した。細線再現の秀れた画像が得られ、またオフセット現象は見られず定着温度域も広がった。3万枚の耐久テストを行なつたが、耐オフセット性は良好だった。3万枚耐久後の定着ローラーは疲労しており、はく離力は150gであつた。なおはく離力は次のように定義し、かつ測定した。室温25℃において十分エージングした定着ローラーに2cm巾の粘着テープをはり、それを引きはがすに必要な最小の力であり、実際には、粘着テープがきわめてわずかずつ引きはがされる時に要する力をバネばかりによつて測定した。なお定着ローラーのはく離力は使用前においては10~20gであるが、使用するにつれて表面が劣化し増加する。

実施例 2

ポリマーⅢ（ゲルコンテンツ77%）50重量部、ポリマーⅧ（ゲルコンテンツ1%）50重量部、磁性粉40重量部、含金染料2重量部を用いてトナーを作成することを除いては実施例1と同様に行なつたところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

実施例 3

ポリマーⅣ（ゲルコンテンツ65%）70重量部、ポリマーⅧ30重量部、磁性粉50重量部、カーボンブラック5重量部、含金染料2重量部を用いてトナーを作成することを除いては実施例1と同様に行なつたところ、カブリのない鮮明な画像が得られ、また定着温度域も広がった。

実施例 4

ポリマーⅠをポリマーⅤ（ゲルコンテンツ85%）に代え、定着ローラーとして表面がポリテトラフルオロエチレンでコートされたものを用いることを除いては実施例1と同様に行なつたところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

実施例 5

ポリマーⅠをポリマーⅥ（ゲルコンテンツ81%）にポリマーⅦをポリマーⅨ（ゲルコンテンツ0%）に代えることを除いては実施例1と同様に行なつたところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

実施例 6

ポリマーⅡ（ゲルコンテンツ87%）70重量部、ポリマーⅪ（ゲルコンテンツ0%）30重量部、カーボンブラック10重量部、含金染料2重量部を用いて実施例1とほぼ同様にトナーを作成し、このトナー12重量部とキャリアー鉄粉88重量部（商品名、EFV250/400、日本鉄粉社製）とを混合し、現像剤とした。この現像剤を市販の乾式電子写真複写機NP-5000（熱ローラー定着方式）に適用し、画出した。オフセットもなく良質の画像が得られ、又定着温度域も広がった。

実施例 7

ポリマーⅠ50重量部、ポリマーⅦ30重量部、未架橋のステレン-アクリル酸ブチル共重合体（モノマー比7:3）20重量部、磁性粉40重量部、含金染料2重量部を用いてトナーを作成することを除いては実施例1と同様に行なつたところ、定着温度域は実施例1に比べて若干狭くなつたが、良好な結果が得られた。

実施例 8

ポリマーⅠ30重量部、ポリマーⅩ70重量部で他は実施例1と同様に行なつた。カブリのない鮮明な定着画像が得られ、熱ローラーへのオフセットも見られなかつた。

比較例 1

ポリマーⅠ（ゲルコンテンツ94%）100重量部、磁性粉40重量部、含金染料2重量部を用いてトナーを作成することを除いては実施例1と同様に行なつたところ、解像性の若干劣つた画像が得られ、耐オフセット性は秀れていたが、定着点が若干高かつた。

比較例 2

ポリマーⅦ（ゲルコンテンツ0%）100重量部、磁性粉40重量部、含金染料2重量部を用いてトナーを作成することを除いては実施例1と同様に行なつたところ、秀れた画像が得られたた耐オフセット性が全く劣っていた。

比較例 3

ジビニルベンゼンを加えない他はポリマーⅠと同様にしてステレン-アクリル酸ブチル共重合体を得た。この重合体のゲルコンテンツは0%であつた。この重合体100重量部、磁性粉40重量部、含金染料の2重量部を用いてトナーを作成することを除いては実施例1と同様に行なつたところ、

秀れた画像が得られたが、耐オフセット性が全く劣っていた。

*耐オフセット性、及び画像性を示す。

表-1に定着ローラーのはく離力が150gの状態に於る定着性、耐オフセット性を示す。

表 - 1

		150℃	160℃	170℃	190℃	210℃	230℃
実施例 1	A	○	○	○	○	○	○
	B	○	○	○	○	○	○
比較例 1	A	×	×	○	○	○	○
	B	○	○	○	○	○	○
" 2	A	○	△	△	△	△	△
	B	△	×	×	×	×	×
" 3	A	○	△	△	△	△	△
	B	△	×	×	×	×	×

A……定着性、 B……耐オフセット性

但し、耐オフセット性、定着性は以下の如く測定した。

*△、相当汚れるものを×とした。

耐オフセット性については1対の加熱定着ローラー（画像面シリコンゴムローラー）を用い紙速度は200mm/secで定着ローラー表面温度を所定の温度に設定し、ベタ黒画像を通す。オフセットはローラー上に付着したトナーを白色の紙（商品名、JKワイバー150、十條キンバリー社製）でこすり、全く汚れないものを○、若干汚れるものを△

定着性については、前記の紙で画像を10回こすり、画像に変化が認められず、かつ紙が殆ど汚れないものを○、画像に変化は認められないが、紙が若干汚れるものを△、画像に変化が認められ、紙が汚れるものを×とした。

また、表-2に実施例1と比較例1の画像性のデータを示す。

表 - 2

	初 期			3 万 枚 複 写 後		
	解 像 度 (本/mm)	画 像 濃 度	カブリ濃度	解 像 度 (本/mm)	画 像 濃 度	カブリ濃度
実施例 1	6.3	1.20	0.00	5.0	1.12	0.01
比較例 1	4.5	0.81	0.03	4.0	0.70	0.05

各実施例2～8に於ても実施例1とほぼ同様な結果が得られた。

図面の簡単な説明

以上の如く、各実施例のトナーは定着性、耐オフセット性も良好であり、且つ解像度、画像濃度、カブリに関しても良好な結果を示すことが判る。

第1図は磁性現像剤を用いる現像器の略示断面

図である。

1…感光ドラム、2…円筒スリーブ、4…ブレード、5…マグネットロール、6…磁性現像剤。

第 1 図

